

(19)



(11)

EP 3 475 464 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
19.08.2020 Patentblatt 2020/34

(51) Int Cl.:
C23C 22/36 ^(2006.01) **C23C 22/78** ^(2006.01)
C23C 22/34 ^(2006.01) **C23C 22/73** ^(2006.01)
C23C 22/83 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **17731571.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2017/065186

(22) Anmeldetag: **21.06.2017**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2017/220632 (28.12.2017 Gazette 2017/52)

(54) **VERBESSERTES VERFAHREN ZUR KORROSIONSSCHÜTZENDEN VORBEHANDLUNG EINER METALLISCHEN OBERFLÄCHE, WELCHE STAHL, VERZINKTEN STAHL, ALUMINIUM, MAGNESIUM UND/ODER EINE ZINK-MAGNESIUM-LEGIERUNG ENTHÄLT**

IMPROVED METHOD FOR ANTI-CORROSION PRE-TREATMENT OF A METAL SURFACE CONTAINING STEEL, GALVANISED STEEL, ALUMINIUM, MAGNESIUM AND/OR A ZINC-MAGNESIUM ALLOY

PROCÉDÉ AMÉLIORÉ DE PRÉTRAITEMENT DE PROTECTION ANTICORROSION D'UNE SURFACE MÉTALLIQUE QUI CONTIENT DE L'ACIER, DE L'ACIER GALVANISÉ, DE L'ALUMINIUM, DU MAGNÉSIUM ET/OU UN ALLIAGE DE ZINC ET DE MAGNÉSIUM

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

- **HECKER, Carina**
60487 Frankfurt am Main (DE)
- **SAUER, Oliver**
60487 Frankfurt am Main (DE)
- **SCHATZ, Daniel**
60487 Frankfurt am Main (DE)

(30) Priorität: **22.06.2016 DE 102016211152**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.05.2019 Patentblatt 2019/18

(74) Vertreter: **BASF IP Association**
BASF SE
G-FLP-C006
67056 Ludwigshafen (DE)

(73) Patentinhaber: **Chemetall GmbH**
60487 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **BIRKENHEUER, Stefan**
60487 Frankfurt am Main (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2013/020980 DE-A1-102015 225 185

EP 3 475 464 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer metallischen Oberfläche, welche Stahl, verzinkten Stahl, Aluminium, Magnesium und/oder eine Zink-Magnesium-Legierung enthält. Ferner betrifft sie eine Zusammensetzung zur Verbesserung der korrosionsschützenden Vorbehandlung einer solchen metallischen Oberfläche, ein Konzentrat zur Herstellung dieser Zusammensetzung, eine entsprechend beschichtete metallische Oberfläche sowie die Verwendung eines entsprechend beschichteten metallischen Substrats.

[0002] Die Beschichtung metallischer Oberflächen mit einer wässrigen Zusammensetzung, welche Organoalkoxysilane, deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte sowie weitere Komponenten enthält, ist bekannt.

[0003] Durch die gebildeten Beschichtungen lässt sich ein Korrosionsschutz für die behandelten Metallsubstrate erzielen sowie eine gewisse Verbesserung hinsichtlich der Haftung weiterer Schichten wie Lacke.

[0004] Im Stand der Technik findet sich auch die Zugabe bestimmter säurestabiler Polymere zu den genannten Zusammensetzungen. Auf diese Weise lassen sich die Eigenschaften der gebildeten Schichten verbessern.

[0005] Es treten jedoch, insbesondere bei Oberflächen, welche Stahl oder verzinkten Stahl, enthalten, nach wie vor Probleme in Bezug auf die korrosive Unterwanderung auf, welche auch durch die Verwendung der erwähnten Polymere bislang nicht zufriedenstellend gelöst werden konnten.

[0006] Die DE 10 2015 225 185 A1 offenbart eine saure wässrige Zusammensetzung zur Beschichtung von metallischen Oberflächen, insbesondere von Aluminiumwerkstoffen. Die Zusammensetzung enthält ein Organoalkoxysilan - oder dessen Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukt/e - eine Titan-, Zirkonium-, Hafnium- oder Aluminium-Verbindung - oder Siliciumkomplexfluorid - sowie ein säurestabiles Copolymer alternierender Konfiguration.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, für metallische Oberflächen, welche Stahl, verzinkten Stahl, Aluminium, Magnesium und/oder eine Zink-Magnesium-Legierung enthalten, ein alternatives Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung bereitzustellen, mit dem sich insbesondere der Korrosionsschutz auf Stahlsubstraten bei gleichzeitig guter Haftung verbessern lässt.

[0008] Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren nach Anspruch 1.

[0009] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer metallischen Oberfläche, welche Stahl, verzinkten Stahl, Aluminium, Magnesium und/oder eine Zink-Magnesium-Legierung enthält, wird die metallische Oberfläche mit einer wässrigen Zusammensetzung A in Kontakt gebracht, die

a) 0,01 bis 0,5 g/l berechnet als Feststoffzusatz mindestens eines Copolymers umfasst, das in alternierender Konfiguration i) Monomereinheiten, welche mindestens eine Carbonsäuregruppe, Phosphonsäuregruppe und/oder Sulfonsäuregruppe enthalten, und ii) Monomereinheiten, welche keine Säuregruppe enthalten, aufweist, umfasst, und mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung B in Kontakt gebracht wird, die

b1) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titan-, Zirkonium- und Hafnium-Verbindungen, umfasst, wobei die metallische Oberfläche

i) zuerst mit der Zusammensetzung A und dann mit der Zusammensetzung B oder

ii) zuerst mit der Zusammensetzung B und dann mit der Zusammensetzung A in Kontakt gebracht wird.

Definitionen:

[0010] Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist unter "wässriger Zusammensetzung" auch eine solche zu verstehen, die neben Wasser als Lösungs-/Dispergiemittel noch weniger als 50 Gew.-% - bezogen auf die Gesamtmenge der Lösungs-/Dispergiemittel - andere, organische Lösungs-/Dispergiemittel enthält.

[0011] Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist unter "berechnet als Hexafluorozirkoniansäure" die Fiktion zu verstehen, es handle sich bei sämtlichen Molekülen der Komponente b1) in der Zusammensetzung B um Hexafluorozirkoniansäure-Moleküle, also H_2ZrF_6 .

[0012] Mit "Komplexfluoriden" sind neben den deprotonierten Formen auch die jeweiligen ein- oder mehrfach protonierten Formen gemeint.

[0013] Dass "die metallische Oberfläche

i) zuerst mit der Zusammensetzung A und dann mit der Zusammensetzung B,

ii) zuerst mit der Zusammensetzung B und dann mit der Zusammensetzung A und/oder

iii) gleichzeitig mit der Zusammensetzung A und der Zusammensetzung B

in Kontakt gebracht wird", ist so zu verstehen, dass auch die folgenden Ausführungsform mitumfasst sein soll:

[0014] Die metallische Oberfläche wird nacheinander mit einer ersten Zusammensetzung, A, mit einer Zusammen-

setzung B und mit einer zweiten Zusammensetzung A in Kontakt gebracht, wobei die erste und die zweite Zusammensetzung A auch chemisch identisch sein können.

[0015] Dass "die metallische Oberfläche [...] iii) gleichzeitig mit der Zusammensetzung A und der Zusammensetzung B in Kontakt gebracht wird", ist so zu verstehen, dass sie auch mit einer einzigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht werden kann, bei der es sich um eine saure wässrige Zusammensetzung handelt, welche alle Komponenten a), b1) und gegebenenfalls b2) enthält.

[0016] Die metallische Oberfläche enthält bevorzugt Stahl oder verzinkten Stahl, besonders bevorzugt verzinkten Stahl und ganz besonders bevorzugt feuerverzinkten Stahl. Besonders bei diesen Materialien traten bisher noch Probleme in Bezug auf die korrosive Unterwanderung auf, die aber durch die vorliegende Erfindung zufriedenstellend gelöst werden konnten.

[0017] Das mindestens eine Copolymer a) in der Zusammensetzung A ist vorzugsweise zumindest bei einem Teilbereich des pH-Wertes unter 6 stabil ist. Dies ist notwendig, wenn die metallische Oberfläche wie vorstehend beschrieben mit einer einzigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht werden soll, bei der es sich um eine saure wässrige Zusammensetzung handelt, welche alle Komponenten a), b1) und gegebenenfalls b2) enthält.

[0018] Durch die erfindungsgemäße Zugabe des mindestens einen Copolymers a) lassen sich die Eigenschaften der gebildeten Beschichtungen, insbesondere der Korrosionsschutz, deutlich verbessern.

[0019] Während der Behandlung der metallischen Oberfläche mit der sauren wässrigen Zusammensetzung B kommt es zu einem Beizen der Oberfläche und in der Folge zur Ausbildung eines pH-Gradienten mit zunehmendem pH-Wert zur Oberfläche hin.

[0020] Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere enthalten Säuregruppen, welche bei dem an der Oberfläche erhöhten pH-Wert zumindest teilweise dissoziieren. Dies führt zu negativen Ladungen am Copolymer, welche wiederum zu einer elektrostatischen Anlagerung des Copolymers an die metallische Oberfläche und/oder an die Metalloxide - aus der Komponente b1) und gegebenenfalls an der Komponente b2) - und gegebenenfalls an der Komponente b3) - führen. Das so angelagerte Copolymer erhöht die Barrierewirkung der abgeschiedenen Schichten gegen die Diffusion oder Migration von korrosiven Salzen an die metallische Oberfläche. Die Eigenschaften der gebildeten Beschichtungen werden dadurch verbessert.

[0021] Bei den Monomereinheiten i) des mindestens einen Copolymers a) in der Zusammensetzung A, welche mindestens eine Carbonsäuregruppe, Phosphonsäuregruppe und/oder Sulfonsäuregruppe enthalten, handelt es sich beispielsweise um (Meth)Acrylsäure, Vinyllessigsäure, Itaconsäure, Maleinsäure Vinylphosphonsäure und/oder Vinylsulfonsäure.

[0022] Vorzugsweise weisen diese Monomereinheiten jeweils mindestens eine Carbonsäuregruppe auf. Weiter bevorzugt weisen sie jeweils mindestens zwei Carbonsäuregruppen auf. Besonders bevorzugt weisen sie jeweils genau zwei Carbonsäuregruppen auf. Ganz besonders bevorzugt ist hier Maleinsäure.

[0023] Weist das mindestens eine Copolymer a) in der Zusammensetzung A Maleinsäure als Monomereinheit auf, so kann diese teilweise in Form des Anhydrids vorliegen. Dies ist der Fall, wenn das der Zusammensetzung A bzw. dem Konzentrat zur Herstellung dieser Zusammensetzung zugesetzte Copolymer Maleinsäure-Anhydrid enthält und in der Zusammensetzung A bzw. im Konzentrat noch keine vollständige Hydrolyse zu Maleinsäure stattgefunden hat.

[0024] Die Monomereinheiten ii) des mindestens einen Copolymers a) in der Zusammensetzung A, welche keine Säuregruppe enthalten, können entweder unpolar oder polar sein. Das mindestens eine Copolymer a) kann aber auch als Monomereinheiten, welche keine Säuregruppe enthalten, eine Mischung von unpolaren und polaren Monomereinheiten, aufweisen.

[0025] Als unpolare Monomereinheiten kommen insbesondere Alkylene, wie beispielsweise Ethylen, Propylen und/oder Butylen, und/oder Styrol in Betracht.

[0026] Als polare Monomereinheiten kommen insbesondere Vinylalkohol und/oder Vinylacetat und/oder Vinylether, wie beispielsweise Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether und/oder Butylvinylether, und/oder Alkylendioxyde, wie beispielsweise Ethylenoxyd, Propylenoxyd und/oder Butylenoxyd, und/oder Ethylenimin und/oder (Meth)acrylsäureester und/oder (Meth)acrylamid in Betracht.

[0027] Die Länge der Kohlenwasserstoffketten in den Monomereinheiten ii), welche keine Säuregruppe enthalten, ist lediglich durch die resultierende Hydrophobizität dieser Monomere und somit durch die Wasserlöslichkeit des resultierenden Copolymers beschränkt.

[0028] Vorzugsweise sind die Monomereinheiten ii), welche keine Säuregruppe enthalten, Vinylether. Weiter bevorzugt ist hier Methylvinylether und/oder Ethylvinylether, besonders bevorzugt Methylvinylether.

[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung A als Copolymer a) Poly(methylvinylether-*alt*-Maleinsäure).

[0030] Das mindestens eine Copolymer a) in der Zusammensetzung A weist vorzugsweise einen Polymerisationsgrad bezogen auf zwei Monomereinheiten in alternierender Konfiguration von 25 bis 5700, weiter bevorzugt von 85 bis 1750, besonders bevorzugt von 170 bis 1300 und ganz besonders bevorzugt von 225 bis 525 auf. Sein zahlenmittleres Molekulargewicht liegt vorzugsweise bei 5.000 bis 1.000.000 g/mol, weiter bevorzugt bei 15.000 bis 300.000 g/mol, beson-

ders bevorzugt bei 30.000 bis 225.000 g/mol und ganz besonders bevorzugt bei 40.000 bis 90.000 g/mol.

[0031] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung A als das mindestens eine Copolymer a) Poly(methylvinylether-*alt*-Maleinsäure) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von 40.000 bis 60.000 g/mol, bevorzugt von ca. 48.000 g/mol.

[0032] In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung A als das mindestens ein Copolymer a) Poly(methylvinylether-*alt*-Maleinsäure) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von 70.000 bis 90.000 g/mol, bevorzugt von ca. 80.000 g/mol.

[0033] Diese alternierenden Copolymere können beispielsweise von der Firma Ashland (Gantrez 119 AN) bzw. Sigma-Aldrich bezogen werden.

[0034] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die metallische Oberfläche i) zuerst mit der Zusammensetzung A und dann mit der Zusammensetzung B in Kontakt gebracht wird, wobei die Konzentration des mindestens einen Copolymers a) in der Zusammensetzung A im Bereich von 0,01 bis 0,5 g/l, bevorzugt von 0,05 bis 0,3 g/l berechnet als Feststoffzusatz liegt.

[0035] Die Zusammensetzung B weist vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 0,5 bis 5,5, weiter bevorzugt von 2 bis 5,5, besonders bevorzugt von 3,5 bis 5,3 und ganz besonders bevorzugt von 4,0 bis 5,0 auf. Der pH-Wert wird vorzugsweise mit Salpetersäure, Ammonium und/oder Natriumcarbonat eingestellt.

[0036] Vorzugsweise umfasst die Zusammensetzung B zusätzlich noch b2) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Organoalkoxysilanen, Organosilanolen, Polyorganosilanolen, Organosiloxanen und Polyorganosiloxanen.

[0037] Hinsichtlich der mindestens einen Verbindung der Komponente b2) in der Zusammensetzung B ist mit "Organo-" mindestens eine organische Gruppe gemeint, die direkt über ein Kohlenstoffatom mit einem Siliciumatom verbunden ist und infolgedessen nicht hydrolytisch von diesem abgespalten wird.

[0038] Unter "Polyorganosiloxanen" werden im Sinne dieser Erfindung solche Verbindungen verstanden, die aus mindestens zwei Organosilanolen kondensiert werden können, und kein Polydimethylsiloxan bilden.

[0039] In der Zusammensetzung B liegt die Konzentration von b2) vorzugsweise im Bereich von 1 bis 200 mg/l, weiter bevorzugt 5 bis 100 mg/l, besonders bevorzugt 20 bis 50 mg/l und ganz besonders bevorzugt 25 bis 45 mg/l berechnet als Silicium.

[0040] In der Zusammensetzung B liegt die Konzentration von b1) vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 4 g/l, weiter bevorzugt 0,1 bis 1,5 g/l, weiter bevorzugt 0,15 bis 0,57 g/l, besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40 g/l und ganz besonders bevorzugt bei ca. 0,25 g/l, berechnet als Hexafluorozirkoniumsäure.

[0041] Die Gehalte der Komponenten b1), b2) und b3) (siehe unten) lassen sich während der Behandlung der metallischen Oberflächen mittels ICP-OES (optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) oder näherungsweise photometrisch überwachen, sodass gegebenenfalls eine Nachdosierung einzelner oder mehrerer Komponenten vorgenommen werden kann.

[0042] Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung B als Komponente b2) mindestens ein Organoalkoxysilan, Organosilanol, Polyorganosilanol, Organosiloxan und/oder Polyorganosiloxan mit jeweils mindestens einer Amino-Gruppe, Harnstoff-Gruppe, Imido-Gruppe, Imino-Gruppe und/oder Ureido-Gruppe pro Organoalkoxysilan/ Organosilanolereinheit. Weiter bevorzugt ist die Komponente b2) mindestens ein Organoalkoxysilan, Organosilanol, Polyorganosilanol, Organosiloxan und/oder Polyorganosiloxan mit jeweils mindestens einer, insbesondere mit ein bis zwei Aminogruppen pro Organoalkoxysilan/ Organosilanolereinheit.

[0043] Besonders bevorzugt ist 2-Aminoethyl-3-amino-propyltrimethoxysilan, 2-Aminoethyl-3-amino-propyltriethoxysilan, Bis(trimethoxysilylpropyl)amin oder Bis(triethoxy-silylpropyl)amin oder eine Kombination aus diesen als Organoalkoxysilan/ Organosilanolereinheit. Ganz besonders bevorzugt ist 2-Aminoethyl-3-amino-propyltrimethoxysilan oder Bis(trimethoxysilylpropyl)amin oder eine Kombination aus beiden als Organoalkoxysilan/ Organosilanolereinheit.

[0044] Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung B als Komponente b1) mindestens ein Komplexfluorid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Komplexfluoriden von Titan, Zirkonium und Hafnium.

[0045] Weiter bevorzugt ist hier Zirkoniumkomplexfluorid. Dabei kann Zirkonium auch als Zirkonylnitrat, Zirkoniumcarbonat, Zirkonylacetat oder Zirkoniumnitrat, bevorzugt als Zirkonylnitrat zugeben werden. Dies gilt entsprechend für Titan und Hafnium.

[0046] Dabei liegt der Gehalt des mindestens einen Komplexfluorids vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 4 g/l, bevorzugt 0,1 bis 1,5 g/l und besonders bevorzugt bei ca. 0,25 g/l berechnet als Hexafluorozirkoniumsäure.

[0047] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung B als Komponente b1) mindestens zwei verschiedene Komplexfluoride, insbesondere Komplexfluoride von zwei verschiedenen Metallkationen und besonders bevorzugt Komplexfluoride von Titan und von Zirkonium.

[0048] Vorteilhafterweise umfasst die Zusammensetzung B zusätzlich eine Komponente b3), bei der es sich um mindestens eine Art von Kation ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kationen von Cer und weiteren Lanthaniden, Chrom, Eisen, Kalzium, Kobalt, Kupfer, Magnesium, Mangan, Molybdän, Nickel, Niob, Tantal, Yttrium, Vanadium, Lithium, Bismut, Zink und Zinn und/oder mindestens eine entsprechende Verbindung handelt.

[0049] Weiter bevorzugt umfasst die Zusammensetzung B als Komponente b3) Zinkkationen, Kupferkationen und/oder Cerkationen und/oder mindestens eine Molybdän-Verbindung.

[0050] Besonders bevorzugt umfasst die Zusammensetzung B als Komponente b3) Zinkkationen, ganz besonders bevorzugt Zinkkationen und Kupferkationen.

5 **[0051]** Die Konzentrationen in der Zusammensetzung B sind dabei vorzugsweise die folgenden:

- Zinkkationen: 0,1 bis 5 g/l
- Kupferkationen: 5 bis 50mg/l
- Cerkationen: 5 bis 50 mg/l an
- 10 - Molybdänverbindung: 10 bis 100 mg/l berechnet als Molybdän.

[0052] Gegebenenfalls umfasst die Zusammensetzung B - je nach spezifischen Anforderungen bzw. Gegebenheiten - zusätzlich noch eine Komponente b4). Diese ist mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus pH-Wert beeinflussenden Substanzen, organischen Lösemitteln, wasserlöslichen Fluorverbindungen und Kolloiden.

15 **[0053]** Die Zusammensetzung B weist dabei für die Komponente b4) vorzugsweise einen Gehalt im Bereich von 0,1 bis 20 g/l auf.

[0054] Die pH-Wert beeinflussende Substanzen sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Salpetersäure, Schwefelsäure, Methansulfonsäure, Essigsäure, Flusssäure, Ammonium/Ammoniak, Natriumcarbonat und Natronlauge. Weiter bevorzugt ist hier Salpetersäure, Ammonium und/oder Natriumcarbonat.

20 **[0055]** Die organischen Lösemittel sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol und Ethanol. So sind in der Praxis Methanol und/oder Ethanol als Reaktionsprodukte der Organoalkoxysilan-Hydrolyse in den Behandlungsbädern vorhanden.

[0056] Die wasserlöslichen Fluorverbindungen sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus fluoridhaltigen Verbindung und Fluorid-Anionen.

25 **[0057]** Der Gehalt an freiem Fluorid in der Zusammensetzung B liegt vorzugsweise im Bereich von 0,015 bis 0,15 g/l, weiter bevorzugt 0,025 bis 0,1 g/l und besonders bevorzugt im Bereich von 0,03 bis 0,05 g/l.

[0058] Die Kolloide sind vorzugsweise Metalloxidpartikel, weiter bevorzugt Metalloxidpartikel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ZnO, SiO₂, CeO₂, ZrO₂ und TiO₂.

30 **[0059]** Bevorzugt enthält die Zusammensetzung B noch mindestens eine Art Kationen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallionen, Ammoniumionen und entsprechenden Verbindungen. Besonders bevorzugt enthält sie Natriumionen und/oder Ammoniumionen.

[0060] Die Zusammensetzung B kann außerdem phosphor- und sauerstoffhaltige Verbindungen wie Phosphate und/oder Phosphonate enthalten. Zudem kann sie Nitrat aufweisen.

35 **[0061]** Der Gehalt an schwefelhaltigen Verbindungen, insbesondere Sulfat, sollte jedoch vorzugsweise so gering wie möglich gehalten werden. Der Gehalt an schwefelhaltigen Verbindungen liegt besonders bevorzugt unter 100 mg/l berechnet als Schwefel.

[0062] Die zu behandelnde metallische Oberfläche, welche gegebenenfalls zuvor gereinigt und/oder gebeizt wurde, kann mit der Zusammensetzung A und/oder mit der Zusammensetzung B jeweils besprüht, in diese getaucht oder mit dieser geflutet werden. Es ist auch möglich, die jeweilige Zusammensetzung manuell durch Wischen oder Pinseln oder mit Rollen oder Walzen (Coilcoating-Verfahren) auf die zu behandelnde metallische Oberfläche aufzutragen. Möglich ist zudem eine elektrolytische Abscheidung der jeweiligen Zusammensetzung auf der zu behandelnden metallischen Oberfläche.

40 **[0063]** Die Behandlungsdauer liegt bei der Teile-Behandlung vorzugsweise im Bereich von 15 Sekunden bis 20 Minuten, weiter bevorzugt 30 Sekunden bis 10 Minuten und besonders bevorzugt im Bereich von 45 Sekunden bis 5 Minuten. Die Behandlungstemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 50 °C, weiter bevorzugt 15 bis 40 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 35 °C.

[0064] Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch für die Beschichtung von Bändern (Coils) geeignet. Die Behandlungsdauer liegt hier vorzugsweise im Bereich von wenigen Sekunden bis einigen Minuten, etwa im Bereich 1 bis 1.000 Sekunden.

50 **[0065]** Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lässt sich im gleichen Bad ein Mix aus verschiedenen metallischen Werkstoffen beschichten (sog. Multimetallfähigkeit).

[0066] Vorzugsweise enthält die zu behandelnde metallische Oberfläche Stahl, verzinkten Stahl, Aluminium, Magnesium und/oder eine Zink-Magnesium-Legierung, weiter bevorzugt enthält sie Stahl und/oder verzinkten Stahl, besonders bevorzugt enthält sie Stahl.

55 **[0067]** Vor allem bei metallischen Oberflächen, welche Stahl enthalten, konnte nach Beschichtung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein stark verbesserter Korrosionsschutz nach kathodischer Elektrotauchlackierung (KTL) festgestellt werden.

[0068] Die Zusammensetzung A kann aus einem Konzentrat durch Verdünnen mit Wasser und gegebenenfalls Ein-

stellen des pH-Wertes hergestellt werden.

[0069] Das Behandlungsbad mit der Zusammensetzung A kann durch Verdünnen des Konzentrats mit Wasser und/oder einer wässrigen Lösung vorzugsweise um den Faktor 1 : 5.000 bis 1 : 10, weiter bevorzugt 1 : 1.000 bis 1 : 10, besonders bevorzugt 1 : 300 bis 1 : 10 und ganz besonders bevorzugt um den Faktor ca. 1 : 100 erhalten werden.

[0070] Bei einer metallischen Oberfläche, welche Stahl, verzinkten Stahl, Aluminium, Magnesium und/oder eine Zink-Magnesium-Legierung enthält und mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichtet wurde, weist die ausgebildete Beschichtung ein mittels RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) bestimmtes Schichtgewicht auf von:

- i) 5 bis 500 mg/m², bevorzugt 10 bis 200 und besonders bevorzugt 30 bis 120 mg/m² bezogen nur auf Komponente b1) berechnet als Zirkonium, und gegebenenfalls
- ii) 0,5 bis 50 mg/m², bevorzugt 1 bis 30 und besonders bevorzugt 2 bis 10 mg/m² bezogen nur auf Komponente b2) berechnet als Silicium.

[0071] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Beschichtungen dienen als Korrosionsschutz sowie Haftvermittler für weitere Beschichtungen.

[0072] So lassen sie sich leicht mit mindestens einem Primer, Lack, Klebstoff und/oder einer lackähnlichen organischen Zusammensetzung weiter beschichten. Dabei kann vorzugsweise mindestens eine dieser weiteren Beschichtungen durch Erwärmen und/oder Bestrahlen gehärtet werden.

[0073] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Beschichtungen werden vor einer weiteren Behandlung vorzugsweise gespült, um überschüssiges Polymer sowie störende Ionen von der metallischen Oberfläche zu entfernen. Die erste weitere Beschichtung kann im Nass-in-nass-Verfahren aufgebracht werden.

[0074] Als Lack wird dabei vorzugsweise ein kathodischer Elektrottauchlack (KTL) auf Basis von Epoxiden und/oder (Meth)Acrylaten aufgebracht.

[0075] Ein mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichtetes metallisches Substrat kann in der Automobilindustrie, für Schienenfahrzeuge, in der Luft- und Raumfahrtindustrie, im Apparatebau, im Maschinenbau, in der Bauindustrie, in der Möbelindustrie, für die Herstellung von Leitplanken, Lampen, Profilen, Verkleidungen oder Kleinteilen, für die Herstellung von Karosserien oder Karosserieteilen, von Einzelkomponenten, vormontierten bzw. verbundenen Elementen vorzugsweise in der Automobil- oder Luftfahrtindustrie, für die Herstellung von Geräten oder Anlagen, insbesondere von Haushaltsgeräten, Kontrolleinrichtungen, Prüfeinrichtungen oder Konstruktionselementen, verwendet werden.

[0076] Bevorzugt ist die Verwendung der beschichteten metallischen Substrate für die Herstellung von Karosserien oder Karosserieteilen, von Einzelkomponenten sowie von vormontierten bzw. verbundenen Elementen in der Automobilindustrie.

[0077] Die vorliegende Erfindung soll durch die folgenden - nicht einschränkend zu verstehenden - Ausführungsbeispiele verdeutlicht werden.

Ausführungsbeispiele

i) Substrate und Vorbehandlung:

Substrate:

[0078] Als Substrate wurden Bleche (10,5 x 19 cm) aus feuerverzinktem Stahl (HDG) eingesetzt.

Reinigung:

[0079] Als mildalkalischer Tauchreiniger wurde in allen Beispielen Gardoclean® S 5176 (Fa. Chemetall; enthält Phosphat, Borat und Tensid) verwendet. Dazu wurden 15 g/l in einem 50 l-Bad angesetzt, auf 60 °C erhitzt und die Substrate im Spritzen für 3 min. bei einem pH-Wert zwischen 10,0 und 11,0 gereinigt. Anschließend wurden die Substrate mit Stadtwasser und VE-Wasser gespült.

(Erfindungsgemäße) Vorspüle:

[0080] Für die Vorspüle wurde VE-Wasser verwendet, dem gegebenenfalls erfindungsgemäß noch 200 mg/l berechnet als Feststoffzusatz an Poly(methylvinylether-*alt*-Maleinsäure) (M_n = 80.000; Fa. Sigma-Aldrich) zugesetzt wurden (vgl.

Tab. 1: "Polym.").

[0081] Die Vorspüle der Substrate wurde für 120 Sek. bei 20 °C unter mäßigem Rühren durchgeführt.

Konversionsbad:

[0082] Für das Konversionsbad wurde das Oxsilan®-Additiv 9936 (Fa. Chemetall; enthält Fluorid und eine Zirkoniumverbindung) sowie gegebenenfalls Oxsilan® AL 0510 (Fa. Chemetall; enthält 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan und Bis(trimethoxysilylpropyl)amin, vgl. **Tab. 1:** "Silan") in einer solchen Menge einem 50 l-Ansatz zugegeben, dass eine Zirkoniumkonzentration von 100 mg/l und eine Silankonzentration von 30 mg/l berechnet als Si resultierte. Die Badtemperatur wurde auf 30 °C eingestellt. Der pH-Wert und der freie Fluoridgehalt wurden durch Zugabe von verd. Natriumhydrogencarbonatlösung und verd. Flusssäure (5%-ig) auf pH = 4,8 bzw. 30-40 mg/l eingestellt.

[0083] Dabei wurde der pH-Wert kontinuierlich durch Zugabe von verd. Salpetersäure korrigiert.

[0084] Dem Bad wurden gegebenenfalls 50 oder 200 mg/l berechnet als Feststoffzusatz an Poly(methylvinylether-alt-Maleinsäure) ($M_n = 80.000$; Fa. Sigma-Aldrich) zugesetzt (vgl. **Tab. 1:** "Polym.").

[0085] Gegebenenfalls wurden dem Bad auch noch 8 mg/l an Kupfer in Form von Kupfersulfat zugegeben (vgl. **Tab. 1:** "Cu").

[0086] Vor dem Durchsatz von Substraten wurde das fertige Bad mindestens 12 h altern gelassen, um eine Einstellung eines chemischen Gleichgewichts innerhalb des Bades sicherstellen zu können. Die Konversionsbehandlung wurde für 120 Sek. unter mäßigem Rühren durchgeführt. Anschließend wurde mit Stadtwasser und VE-Wasser gespült.

ii) Analytik, Lackierung, Haftfestigkeit und KorrosionsschutzRöntgenfluoreszenzanalyse

[0087] Die Schichtgewichte (SG) in mg/m² auf den vorbehandelten Substraten wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ermittelt. Dabei wurde die Auflage von Zirkonium gemessen.

Lackierung

[0088] Die vorbehandelten Substrate wurden KTL-beschichtet. Hierzu wurde Cathoguard® 800 (Fa. BASF) verwendet. Anschließend wurde noch ein Aufbaulack aufgebracht. Bei diesem handelte es sich um Daimler Black. Die Dicke der Lackschicht wurde mittels eines Schichtdickenmessgeräts nach DIN EN ISO 2808 (Version 2007) bestimmt. Sie lag im Bereich von 90 bis 110 µm. Für den Cataplastest (siehe unten) wurde kein Aufbaulack aufgebracht. Hier betrug die Schichtdicke des KTLs zwischen 20 und 25 µm.

Korrosionstests

[0089] Es wurden zudem fünf verschiedene Korrosionstests durchgeführt:

1.) der Korrosionswechseltest nach Volkswagen-Spezifikation PV 1210 (Version 2010-02) über 60 Runden,

2.) der Korrosionswechseltest nach VDA-Prüfblatt 621-415 und nach DIN EN ISO 20567-1 (Version 1982; Verfahren C) über 10 Runden,

3.) der Korrosionswechseltest Meko S Test c nach DIN EN ISO 4628-8 (Version 2013-03),

4.) der Kondenswassertest nach DIN EN ISO 6270-2 CH (Version 2005) und

5.) der Cataplastest PSA D47 1165 (Version 2014).

Unterwanderung

[0090] Im Falle der Korrosionstests 1.) bis 3.) wurde jeweils nach DIN EN ISO 4628-8 (Version 2012) die korrosive Unterwanderung in mm bestimmt (vgl. **Tab. 1:** "Unt.").

Steinschlag

[0091] Im Falle der Korrosionstests 1.) und 2.) wurde zudem noch ein Steinschlag nach DIN EN ISO 20567-1 (Version 1982; Verfahren C) durchgeführt und ausgewertet (vgl. **Tab. 1:** "StS").

Gitterschnitt

[0092] Im Falle der Korrosionstests 4.) und 5.) wurden die Bleche für 24 h (Kondenswassertest) bzw. 1 h (Cataplasma-test) bei Raumtemperatur zwischengelagert. Sodann wurden gemäß DIN EN ISO 2409 (Version 2013) Gitterschnitte ausgeführt, wobei "0" den bestmöglichen Wert und "5" den schlechtesten, möglichen Wert darstellt (vgl. **Tab. 2: "Gt"**).

iii) Ergebnisse und Diskussion

[0093] **Tab. 1** zeigt, dass beim Einsatz von Poly(methylvinylether-*alt*-Maleinsäure) im Konversionsbad bessere Korrosionsschutzergebnisse erzielt werden können als beim Einsatz in der Vorspüle (**VB2** im Vergleich zu **B1** und **VB4** im Vergleich zu **B3**). Nichtsdestotrotz sind die Ergebnisse im Falle der erfindungsgemäßen Vorspüle immernoch zufriedenstellend.

[0094] Verwiesen sei diesbezüglich auch auf die Ergebnisse der **Tab. 2**, welche die guten Gitterschnittergebnisse - vor allem bei Silanzugabe - zeigen (**B1** und **B3**, vgl. auch den folgenden Absatz).

[0095] Desweiteren ist in **Tab. 1** zu erkennen, dass die Zugabe eines Silans zum Konversionsbad jeweils eine weitere Verbesserung der Korrosionsschutzergebnisse bewirkt (**B3** im Vergleich zu **B1** und **VB4** im Vergleich zu **VB2**). Dies gilt ebenso für die Zugabe von Kupfer zum Konversionsbad (**VB5** im Vergleich zu **VB4**). Durch die Zugabe von Kupfer kommt es zudem zu einer verstärkten Abscheidung von Zirkonium auf den Substraten.

[0096] Schließlich kommt es bei Erhöhung der Konzentration von Poly(methylvinylether-*alt*-Maleinsäure) von 50 auf 200 mg/l im Konversionsbad zu einer gewissen Verschlechterung der Korrosionsschutzergebnisse (**VB6** im Vergleich zu **VB5**).

Tabelle 1

Bsp.	Silan	Polym. [mg/l]	Appl. d. Polym. ⁴	Cu	SG (Zr) [mg/m ²] ³	PV 1210		VDA 621-415		Meko ²
						Unt. ¹	StS ¹	Unt. ²	StS ²	
B1	-	200	Vorsp.	-	102	3,1	3,4	n.b.	n.b.	n.b.
VB2	-	50	Konv.	-	70	2,9	3,6	n.b.	n.b.	n.b.
B3	+	200	Vorsp.	-	51	2,9	2,8	n.b.	n.b.	n.b.
VB4	+	50	Konv.	-	36	2,6	2,3	1,6	2,0	5,5
VB5	+	50	Konv.	+	73	n.b.	n.b.	1,4	1,5	4,9
VB6	+	200	Konv.	+	63	n.b.	n.b.	1,6	1,7	5,0
¹ = Mittelwert aus zwei Blechen ² = Mittelwert aus drei Blechen ³ = Mittelwert aus 2 oder 3 Blechen ⁴ = Applikation des Polymers										

Tabelle 2

Bsp.	Kondenswasser, Gt = ... ¹	Cataplasma, Gt = ... ¹
B1	1,5	2,0
B3	0,0	0,0
¹ = Mittelwert aus zwei Blechen		

Patentansprüche

1. Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung einer metallischen Oberfläche, welche Stahl, verzinkten Stahl, Aluminium, Magnesium und/oder eine Zink-Magnesium-Legierung enthält, wobei die metallische Oberfläche mit einer wässrigen Zusammensetzung A in Kontakt gebracht wird, die

a) 0,01 bis 0,5 g/l berechnet als Feststoffzusatz mindestens eines Copolymers umfasst, das in alternierender

Konfiguration i) Monomereinheiten, welche mindestens eine Carbonsäuregruppe, Phosphonsäuregruppe und/oder Sulfonsäuregruppe enthalten, und ii) Monomereinheiten, welche keine Säuregruppe enthalten, aufweist,

umfasst, und dass die metallische Oberfläche mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung B in Kontakt gebracht wird, die

b1) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titan-, Zirkonium- und Hafnium-Verbindungen,

umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass** die metallische Oberfläche

i) zuerst mit der Zusammensetzung A und dann mit der Zusammensetzung B oder

ii) zuerst mit der Zusammensetzung B und dann mit der Zusammensetzung A in Kontakt gebracht wird.

2. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Copolymer a) in der Zusammensetzung A einen Polymerisationsgrad bezogen auf zwei Monomereinheiten in alternierender Konfiguration im Bereich von 25 bis 5700 aufweist und/oder sein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 1.000.000 g/mol liegt.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die metallische Oberfläche i) zuerst mit der Zusammensetzung A und dann mit der Zusammensetzung B in Kontakt gebracht wird, wobei die Konzentration des mindestens einen Copolymers a) in der Zusammensetzung A im Bereich von 0,01 bis 0,5 g/l berechnet als Feststoffzusatz liegt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert der Zusammensetzung B im Bereich von 2 bis 5,5 liegt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung B zusätzlich noch b2) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Organoalkoxysilanen, Organosilanolen, Polyorganosilanolen, Organosiloxanen und Polyorganosiloxanen umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Zusammensetzung B die Konzentration von b2) im Bereich von 1 bis 200 mg/l berechnet als Silicium und die von b1) im Bereich von 0,05 bis 4 g/l berechnet als Hexafluorozirkoniumsäure liegt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Zusammensetzung B b2) mindestens ein Organoalkoxysilan, Organosilanol, Polyorganosilanol, Organosiloxan und/oder Polyorganosiloxan mit jeweils mindestens einer Amino-Gruppe, Harnstoff-Gruppe, Imido-Gruppe, Imino-Gruppe und/oder Ureido-Gruppe pro Organoalkoxysilan/ Organosilanolereinheit ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Zusammensetzung B b1) mindestens ein Komplexfluorid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Komplexfluoriden von Titan, Zirkonium und Hafnium ist.

9. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an freiem Fluorid in der Zusammensetzung B im Bereich von 0,015 bis 0,15 g/l liegt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung B zusätzlich b3) mindestens eine Art von Kation ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kationen von Cer und weiteren Lanthaniden, Chrom, Eisen, Kalzium, Kobalt, Kupfer, Magnesium, Mangan, Molybdän, Nickel, Niob, Tantal, Yttrium, Vanadium, Lithium, Bismut, Zink und Zinn und/oder mindestens eine entsprechende Verbindung umfasst.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung B als b3) Zinkkationen, Kupferkationen und/oder Cerkationen und/oder mindestens eine Molybdän-Verbindung umfasst.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung B als b3) 0,1 bis 5 g/l an Zinkkationen, 5 bis 50 mg/l an Kupferkationen und/oder 5 bis 50 mg/l an Cerkationen und/oder 10 bis 100 mg/l mindestens einer Molybdänverbindung berechnet als Molybdän umfasst.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die metallische Oberfläche

Stahl und/oder verzinkten Stahl enthält.

Claims

1. A process for the anticorrosion pretreatment of a metallic surface comprising steel, galvanized steel, aluminum, magnesium and/or a zinc-magnesium alloy, where the metallic surface is brought into contact with an aqueous composition A which comprises
 - a) from 0.01 to 0.5 g/l, calculated as solid addition, of at least one copolymer comprising, in an alternating configuration, i) monomer units which comprise at least one carboxylic acid group, phosphonic acid group and/or sulfonic acid group and ii) monomer units which do not comprise any acid group, and the metallic surface is brought into contact with an acidic aqueous composition B which comprises b1) at least one compound selected from the group consisting of titanium, zirconium and hafnium compounds, wherein the metallic surface is brought into contact
 - i) firstly with the composition A and then with the composition B or
 - ii) firstly with the composition B and then with the composition A.
2. The process according to any of the preceding claims, wherein the at least one copolymer a) in the composition A has a degree of polymerization based on two monomer units in an alternating configuration in the range from 25 to 5700 and/or its number average molecular weight is in the range from 5000 to 1 000 000 g/mol.
3. The process according to any of the preceding claims, wherein the metallic surface is brought into contact i) firstly with the composition A and then with the composition B, where the concentration of the at least one copolymer a) in the composition A is in the range from 0.01 to 0.5 g/l, calculated as solid addition.
4. The process according to any of the preceding claims, wherein the pH of the composition B is in the range from 2 to 5.5.
5. The process according to any of the preceding claims, wherein the composition B additionally comprises b2) at least one compound selected from the group consisting of organoalkoxysilanes, organosilanol, polyorganosilanol, organosiloxanes and polyorganosiloxanes.
6. The process according to claim 5, wherein, in the composition B, the concentration of b2) is in the range from 1 to 200 mg/l, calculated as silicon, and that of b1) is in the range from 0.05 to 4 g/l, calculated as hexafluorozirconic acid.
7. The process according to either of claims 5 or 6, wherein b2) in the composition B is at least one organoalkoxysilane, organosilanol, polyorganosilanol, organosiloxane and/or polyorganosiloxane having in each case at least one amino group, urea group, imido group, imino group and/or ureido group per organoalkoxysilane/organosilanol unit.
8. The process according to any of the preceding claims, wherein b1) in the composition B is at least one complex fluoride selected from the group consisting of the complex fluorides of titanium, zirconium and hafnium.
9. The process according to at least one of the preceding claims, wherein the content of free fluoride in the composition B is in the range from 0.015 to 0.15 g/l.
10. The process according to any of the preceding claims, wherein the composition B additionally comprises b3) at least one type of cation selected from the group consisting of cations of cerium and further lanthanides, chromium, iron, calcium, cobalt, copper, magnesium, manganese, molybdenum, nickel, niobium, tantalum, yttrium, vanadium, lithium, bismuth, zinc and tin and/or at least one corresponding compound.
11. The process according to claim 10, wherein the composition B comprises zinc cations, copper cations and/or cerium cations and/or at least one molybdenum compound as b3).
12. The process according to claim 11, wherein the composition B comprises from 0.1 to 5 g/l of zinc cations, from 5 to 50 mg/l of copper cations and/or from 5 to 50 mg/l of cerium cations and/or from 10 to 100 mg/l of at least one molybdenum compound, calculated as molybdenum, as b3).

13. The process according to any of the preceding claims, wherein the metallic surface comprises steel and/or galvanized steel.

Revendications

1. Procédé pour le prétraitement de protection contre la corrosion d'une surface métallique, qui contient de l'acier, de l'acier zingué, de l'aluminium, du magnésium et/ou un alliage zinc-magnésium, la surface métallique étant mise en contact avec une composition aqueuse A, qui

a) comprend 0,01 à 0,5 g/l, calculé en tant qu'additif solide, d'au moins un copolymère, qui présente dans une configuration alternée i) des motifs monomériques, qui contiennent au moins un groupe acide carboxylique, un groupe acide phosphonique et/ou un groupe acide sulfonique, et ii) des motifs monomériques, qui ne contiennent pas de groupe acide, et la surface métallique étant mise en contact avec une composition aqueuse acide B, qui b1) comprend au moins un composé choisi dans le groupe constitué par des composés de titane, de zirconium et d'hafnium,

caractérisé en ce que la surface métallique est mise en contact

i) d'abord avec la composition A et ensuite avec la composition B

ou

ii) d'abord avec la composition B et ensuite avec la composition A.

2. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'au moins un copolymère a) dans la composition A présente un degré de polymérisation par rapport à deux motifs monomériques en configuration alternée dans la plage de 25 à 5 700 et/ou son poids moléculaire moyen en nombre se situe dans la plage de 5 000 à 1 000 000 g/mole.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la surface métallique i) est d'abord mise en contact avec la composition A et ensuite avec la composition B, la concentration de l'au moins un copolymère a) dans la composition A se situant dans la plage de 0,01 à 0,5 g/l, calculé en tant qu'additif solide.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la valeur de pH de la composition B se situe dans la plage de 2 à 5,5.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition B comprend de plus encore b2) au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les organoalcoxysilanes, les organosilanol, les polyorganosilanol, les organosiloxanes et les polyorganosiloxanes.

6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** dans la composition B, la concentration de b2) se situe dans la plage de 1 à 200 mg/l calculée en tant que silicium et celle de b1) se situe dans la plage de 0,05 à 4 g/l calculée en tant qu'acide hexafluorozirconique.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, **caractérisé en ce que** dans la composition B, b2) est au moins un organoalcoxysilane, un organosilanol, un polyorganosilanol, un organosiloxane et/ou un polyorganosiloxane comportant à chaque fois au moins un groupe amino, un groupe urée, un groupe imido, un groupe imino et/ou un groupe uréido par motif organoalcoxysilane/organosilanol.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** dans la composition B, b1) est au moins un fluorure complexe choisi dans le groupe constitué par les fluorures complexes de titane, de zirconium et d'hafnium.

9. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en fluorure libre dans la composition B se situe dans la plage de 0,015 à 0,15 g/l.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition B comprend de plus b3) au moins une sorte de cation choisi dans le groupe constitué par les cations de cérium et d'autres lanthanides, de chrome, de fer, de calcium, de cobalt, de cuivre, de magnésium, de manganèse, de molybdène, de nickel, de niobium, de tantale, d'yttrium, de vanadium, de lithium, de bismuth, de zinc et d'étain et/ou au moins

un composé correspondant.

11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** la composition B comprend, en tant que b3), des cations de zinc, des cations de cuivre et/ou des cations de cérium et/ou au moins un composé de molybdène.

5 12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** la composition B comprend, en tant que b3), 0,1 à 5 g/l de cations de zinc, 5 à 50 mg/l de cations de cuivre et/ou 5 à 50 mg/l de cations de cérium et/ou 10 à 100 mg/l d'au moins un composé de molybdène calculé en tant que molybdène.

10 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la surface métallique contient de l'acier et/ou de l'acier zingué.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102015225185 A1 [0006]